

PAT-NO: JP360064326A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60064326 A
TITLE: ALL SOLID-STATE ELECTROCHROMIC ELEMENT

PUBN-DATE: April 12, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KIHARA, YASUNORI	
SAKAMOTO, MASANORI	
NAKAJIMA, YUKO	
MIYAMURA, MASATAKA	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP58172108
APPL-DATE: September 20, 1983

INT-CL (IPC): G02F001/17 , G09F009/00

US-CL-CURRENT: 359/270

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable low working voltage, high-speed responsiveness, bright color display, etc. by forming a solid-state electrolyte layer of dielectric made of a highly hydrated amorphous metal oxide selected from Ta₂O₅, Nb₂O₅, HfO₂, etc.

CONSTITUTION: The first transparent electrode 2 is formed by vapor depositing In₂O₃, or the like on a transparent base 1 of glass or the like in vacuum, and an electrochromic layer 3 by vapor depositing WO₃ or the like in vacuum on its surface. Then, a solid-state electrolyte layer 4 is formed on this layer 3 by irradiating electron beams on metal oxide, such as Y₂O₃, YOOH, Nb₂O₅, Hf₂O₃, or Ta₂O₅, at a electron acceleration voltage of ≥4kv and a current density of

$\geq 1.0 \text{ A/m}^2$ in an water vapor atmosphere. Further, the second transparent electrode layer 5, is formed on the layer 4 by vapor deposition to obtain a solid- state electrochromic element.

COPYRIGHT: (C)1985, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-64326

⑤ Int.Cl.⁴
G 02 F 1/17
G 09 F 9/00

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7267-2H
Q-6731-5C

④ 公開 昭和60年(1985)4月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 全固体電気発色素子

⑭ 特 願 昭58-172108

⑮ 出 願 昭58(1983)9月20日

⑯ 発 明 者 木 原 泰 周 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内
⑯ 発 明 者 坂 本 正 典 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内
⑯ 発 明 者 中 嶋 祐 子 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内
⑯ 発 明 者 宮 村 雅 隆 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内
⑰ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
⑱ 代 理 人 弁 理 士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

全固体電気発色素子

2. 特許請求の範囲

1 第1の透明電極と、遷移金属酸化物から成る電気発色層と、誘電体から成る固体電解質層と、第2透明電極とがこの順序で密着して積層された全固体電気発色素子において：固体電解質層の誘電体が五酸化タンタル、五酸化ニオブ、二酸化ハフニウム、三二酸化イットリウム、二酸化ジルコニウムから選ばれる非晶質金属酸化物の高水和物であることを特徴とする全固体電気発色素子。

2 電気発色層の遷移金属酸化物がWO₃から成る特許請求の範囲第1項記載の全固体電気発色素子。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明はエレクトロクロミー現象を利用した全固体電気発色素子に関し、更に詳しくは、低

い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラスト(電気発色性)を有する改善された全固体電気発色素子に関する。

〔発明の技術的背景〕

電気発色素子は良好な視認性、電源を断つても表示内容が残るメモリー効果などの利点を有する新しい表示素子として注目されている。

この電気発色素子は電気発色層と電解質層とが一对の透明電極に挟持された構造を有する。このうち、電解質層が液体である場合を固液型電気発色素子といい、固体である場合を全固体電気発色素子と称する。

このうち、全固体電気発色素子は固液型電気発色素子に比べて、液体の漏洩の虞れがなく、製造・取扱・保守が容易であるという長所を有している。この全固体電気発色素子の概略的構造の一例を図に示す。

この図から明らかな通り、全固体電気発色素子は、場合によつて設けられる透光性基板1、第1の透明電極2、WO₃等の遷移金属酸化物か

ら成る発色層3、該発色層3に陽イオンを供給する固体電解質層4、透明電極2の対極となる第2の透明電極5がこの順に密着されて積層された簡単な構造を有する。

この素子において、透明電極1および5間に作動電圧以上の電圧（通常2～4V）が印加されると、電解質層4から隣接する発色層3に陽イオンが供給され、該発色層3は陽イオンを受容して発色する。

この発色性能は陽イオン供給体の固体電解質の性質に依存するところが少なくない。

固体電解質としては、二酸化ジルコニウムおよび五酸化タンタルの吸湿物または水和物（*Journal of Electronic Materials*, 8, 301（1979））、三二酸化クロムの吸湿物または水和物（*Japanese Journal of Applied Physics*, 16, 2065（1977））、ニフツ化マグネシウムの吸湿物または水和物（*Japanese Journal of Applied Physics*, 21, 128（1982））、およびニフツ化カルシウムの吸湿物または水和物（

(3)

印加電圧を2V程度にする必要があり、応答速度は、この電圧を印加した後、電気発色素子の光学濃度（OD）の増加（ ΔOD ）が0.3となるまでの時間が0.5秒以内であることが好ましい。しかし、従来の誘電体水和物を用いる電気発色素子のその応答時間は到底、0.5秒に達するものでなかつた。

また、この時の、コントラストは、これを式 $T_0 - T/T_0 \times 100 (\%)$ （式中、 T_0 は一定強度の光の発色時の透過率を、 T は消色時の透過率を表わす。）で表わした場合、30%以上であることが望ましい。しかしながら、従来の誘電体水和物を用いる電気発色素子のコントラストは低く、実用に供し得るものでなかつた。

このような誘電体水和物から成る従来の固体電解質の欠点は、固体電解質層内のプロトン濃度が低く、しかも、OH基が互に孤立しているため、通常の印加電圧によつて生ずる層内の電界強度（ $10^4 \sim 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ）下では、プロトンジャンプ効果に基づくプロトンの単位時間

(5)

Applied Physics Letters, 28, 228（1976））などの変性誘電体が優れていることが知られている。

これら誘電体が陽イオン源となるには、水もしくは吸湿していなければならない。これらの誘電体において発色層の発色にかかわる陽イオンは水溶液を電解質とした固液型発色素子の場合と同じくプロトン（ H^+ ）だからである。プロトンが供給されて発色層は発色する。

〔背景技術の問題点〕

Y_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 等の水和物を固体電解質として用いた従来の電気発色素子は、発色が不鮮明であり、応答速度が遅いという欠点があつた。

この欠点は、印加電圧を高くすることによつて、ある程度改善することが出来る。しかしながら、印加電圧を高くすると、電気発色素子の寿命が著しく短くなつてしまうという新たな問題が起る。

即ち、電気発色素子を実用化するためには、

(4)

内の移動量が少なく、発色に十分な量のプロトンが発色層に迅速に供給されないことに起因する。

しかしながら、今日まで、この種の固体電解質層内のプロトン濃度、OH基濃度を増大せしめる有効な方法およびこれらの適切な濃度範囲が知られていなかったため、前記問題を解決することが出来なかつた。

〔発明の目的〕

本発明は、誘電体水和物の水和度を高める方法および適正な水和度範囲を見出し、以つて、これら誘電体水和物を固体電解質とする、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラストを示す電気発色素子を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねた結果、固体電解質層を得る方法として電子ビーム蒸着法を適用すると、高度に水和した非晶質誘電体が得られること、および、

(6)

この方法によつて得られる特定の水和度の非晶質誘電体を固体電解質層に用いた電気発色素子は低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラストを有することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の全固体電気発色素子は第1の透明電極と、遷移金属酸化物から成る電気発色層と、誘電体から成る固体電解質層と、第2の透明電極とがこの順序で密着して積層されており、固体電解質層の誘電体が五酸化タンタル、五酸化ニオブ、二酸化ハフニウム、三二酸化イットリウム、二酸化ジルコニウムから選ばれる非晶質金属酸化物の高水和物であることを特徴とする。

本発明において、第1および第2の透明電極は、プロトン移動に必要な電界を生じさせる手段であると共に、表示板の役割をなす必須構成要素である。

用いる透明電極の材質としては、透光性導電体であるならばいかなるものであつてもよく、

(7)

量的)酸化物である。酸化物が結晶質であり、化学量論的化合物である場合には、高い水和度のものが得られない。

誘電体の水和度は電気発色素子の作動電圧、応答速度、色表示の鮮明性、コントラスト特性に大きな影響を与える因子である。

誘電体の好ましい水和度は、誘電体の種類によつて異なる。水和度を x と表わした場合、それぞれの誘電体の適正な水和度は次表のようになる。

第 1 表

誘電体の種類 ^{*)}	x の適正範囲
五酸化タンタル $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$	$1.2 \leq x \leq 4.0$
五酸化ニオブ $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$	$1.2 \leq x \leq 3.8$
三二酸化イットリウム $Y_2O_3 \cdot xH_2O$	$0.9 \leq x \leq 2.5$
二酸化ハフニウム $HfO_2 \cdot xH_2O$	$0.8 \leq x \leq 1.4$
二酸化ジルコニウム $ZrO_2 \cdot xH_2O$	$0.7 \leq x \leq 1.5$

(*) 酸化物の化学式は便宜上、化学量論的 방식으로示した。)

(9)

例えば、 In_2O_3 、 SnO_2 またはこれらの混合物またはこれらにCdO等を添加したものが挙げられる。

電気発色層は、プロトンを受容することによつて発色する層であり、この層は遷移金属酸化物からなる。

用いる遷移金属酸化物としては、例えば、公知の V_2O_5 、 WO_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 MoO_3 、 TiO 、 TiO_2 、 CrO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 、 MnO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CoO 、 CoO_2 、 OsO 、 Ir_2O_3 、 Ir_2O_3 、 TaO 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 等もしくはこれらの混合物を挙げることができ、特に高いコントラストで紺色に発色する WO_3 が好ましい。

本発明の固体電解質層は、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、五酸化ハフニウム、三二酸化イットリウム、二酸化ジルコニウムから選ばれる、高い水和度の誘電体から成り、誘電体に水和された水分子が電気発色層のプロトン供給源となる。

これら酸化物は、非晶質の酸素欠損(非化学

(8)

水和度 x を前記範囲とするのは、水和度 x が前記下限より小さいときは、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示、高いコントラストが得られず、一方、 x が前記上限を超えると、誘電体組成に欠陥が増大するからである。

尚、誘電体に水和した水は構造水であり、その性質及び水和度 x は、誘電体水和物の二次イオンマスマスペクトル(SIMS)もしくは赤外線スペクトル(IRS)を解析することによつて調べることができる。

本発明の全固体電気発色素子は、前記第1の透明電極、電気発色層、固体電解質層、第2の透明電極がこの順に密着して積層された構造から成る。この電気発色素子にあつては、電気発色層と固体電解質層の接合性は極めて良好である。

本発明の全固体電気発色素子は、例えば、次のようにして製造される。

先ず、ガラス等の透光性基板上に、 In_2O_3 等を蒸着せしめて、第1の透明電極を形成した後、

この透明電極表面に WO_3 等を真空蒸着して電気発色層を得る。

次に、この電気発色層上に、電子ビーム加熱蒸着法によつて、固体電解質層を形成させる。この蒸着は、水蒸気雰囲気中、電子加速電圧 4 kV 以上、電流密度 1.0 A/m^2 以上で、例えば三二酸化イットリウム、オキシ水酸化イットリウム、水酸化イットリウム、二酸化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、五酸化ニオブ、オキシ水酸化ニオブ、水酸化ニオブ、二酸化ハフニウム、オキシ水酸化ハフニウム、水酸化ハフニウム、五酸化タンタル、オキシ水酸化タンタル、水酸化タンタル、非化学量論的な Y, Zr, Nb, Hf もしくは Ta の酸化物または部分水和した Y, Zr, Nb, Hf もしくは Ta の酸化物に電子ビームを照射して、これを蒸発させることによつて行う。

このようにして得られる固体電解質層は酸素欠損量の大きい非化学量論性の非晶質金属酸化物水和物である。この酸化物は酸素欠損量が大

きいほど水和量が多い。

尚、抵抗加熱蒸着法もしくはスパッタ法によつては、本発明に係る高度に水和した誘電体を得ることが出来ないことは注目すべきである。

次に、必要に応じて、得られた固体電解質層を $10^{-1} \sim 5 \text{ Torr}$ の水蒸気雰囲気中で約 10 分程度アニーリング処理するのが好ましい。

最後に、この固体電解質表面に、第 2 の透明電極を蒸着によつて形成せしめることによつて本発明の全固体電気発色素子が得られる。

〔発明の概要〕

以上の説明から明らかな通り、本発明の全固体電気発色素子は、その固体電解質層の誘電体水和物が適正な水和度を有するため、低電圧下であつても単位時間当りのプロトン移動量が大きく、その結果、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラストを有するという効果を奏し、その産業上の価値は極めて大である。

〔発明の実施例〕

03

以下、本発明の全固体電解質発色素子を実施例および比較例に沿つて詳説する。

実施例もしくは比較例において、電気発色素子の応答速度およびコントラストとの良否は次の判定基準によつて評価した。

応答速度は、陽陰透明電極間に 2 V の電圧を印加した際に、発色した光学濃度 (OD) の増加 (ΔOD) が 0.3 となる時間が 0.5 秒以下であるものを良とした。また、コントラストは、この時、 $T_0 - T / T_0 \times 100 (\%)$ [式中、T は He-Ne レーザ光 (633nm) の着色時の透過率を、 T_0 は非着色時の透過率を表わす。] が 30 % 以上となるものを良とした。

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3

まず、ガラス基板 7 枚を用意し、その各々の片面に In_2O_3 を薄膜状に蒸着して、透明電極を形成し、しかる後に、これら電極のそれぞれの上に、 WO_3 を真空蒸着して、厚さ $0.3 \mu m$ の電気発色層を被着せしめた。

次に、これら電気発色層の上に、第 1 表に示

02

すそれぞれ異なる水蒸気分圧 ($10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ Torr}$) の蒸気雰囲気 (共存ガスはアルゴン) 中で加速電圧 5 ~ 8 kV, 電流密度 $1.0 \sim 4.0 \text{ A/cm}^2$ の条件下、三二酸化イットリウムベレントに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ $0.3 \mu m$ のそれぞれ水和度の異なる 7 種類の水和三二酸化イットリウムの誘電体層を形成した。

次に、 $0.5 \sim 3 \text{ Torr}$ の水蒸気雰囲気中で、25°C, 10 分間アニーリングしたのち、得られた各々の誘電体層上に In_2O_3 を蒸着して透明対向電極を形成せしめ、7 種類の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した。

その結果を次表に示す。

第 2 表

	水和度 (xの値)	応答時間 (秒)	コントラスト (%)
実施例 1	2.5	0.15	4.4
" 2	2.1	0.15	4.6
" 3	1.6	0.20	4.0
" 4	1.2	0.25	3.6
" 5	0.9	0.30	3.0
比較例 1	0.8	0.50	2.3
" 2	0.4	1.15	7

以上の結果から明らかなように水和三二酸化イットリウムからなる誘電体層の水和度の目安 x の値が 0.9 以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なお x が 2.5 以上になる水和三二酸化イットリウムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

実施例 6～9 および比較例 3～4

6 枚のガラス基板上に、実施例 1 と同様の方

09

第 3 表

	水和度 (xの値)	応答時間 (秒)	コントラスト (%)
実施例 6	1.5	0.2	4.4
" 7	1.2	0.2	4.0
" 8	1.0	0.3	3.6
" 9	0.7	0.5	3.0
比較例 3	0.6	0.7	2.2
" 4	0.4	1.4	9

以上の結果から明らかなように水和二酸化ジルコニウムからなる誘電体層の水和度の目安 x の値が 0.7 以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なお x が 1.5 以上になる水和二酸化ジルコニウムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

実施例 10～14 および比較例 5～6

7 枚のガラス基板上に、実施例 1 と同様の方法によつて、透明電極、 WO_3 電気発色層をこの

07

法によつて、透明電極、 WO_3 電気発色層をこの順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、第 3 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧 (10^{-4} ～ 10^{-2} Torr) の蒸気雰囲気 (共存ガスはアルゴン) 中で加速電圧 6～8 kV, 電流密度 $1.0\sim 4.0$ A/cm² の条件下、二酸化ジルコニウムペレットに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μ m のそれぞれ水和度の異なる 6 種類の水和二酸化ジルコニウムの誘電体層 (固体電解質層) を形成した。

次に、実施例 1 と同様の方法によつて、水蒸気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体層上に透明対向電極を形成せしめて、6 種類の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した結果を次表に示す。

09

順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、第 4 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧 (10^{-6} ～ 10^{-3} Torr) の蒸気雰囲気 (共存ガスはアルゴン) 中で加速電圧 6～8 kV, 電流密度 $1.0\sim 4.0$ A/cm² の条件下、五酸化ニオブペレットに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μ m のそれぞれ水和度の異なる 7 種類の水和五酸化ニオブの誘電体層 (固体電解質層) を形成した。

次に、実施例 1 と同様の方法によつて、水蒸気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体層上に透明対向電極を形成せしめて、7 種類の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した結果を次表に示す。

09

第 4 表

	水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
実施例 10	3.8	0.15	40
" 11	3.3	0.15	45
" 12	2.8	0.20	41
" 13	2.1	0.25	34
" 14	1.2	0.30	31
比較例 5	1.1	0.40	22
" 6	0.6	1.40	6

以上の結果から明らかなように水和五酸化ニオブからなる誘電体層の水和度の目安 x の値が 1.2 以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なお x が 3.8 以上になる水和五酸化ニオブを一樣な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

実施例 15～18 および比較例 7～8

6 枚のガラス基板上に、実施例 1 と同様の方

09

第 5 表

	水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
実施例 15	1.4	0.20	42
" 16	1.2	0.25	40
" 17	1.0	0.30	34
" 18	0.8	0.50	30
比較例 7	0.7	0.75	23
" 8	0.4	1.65	10

以上の結果から明らかなように水和二酸化ハフニウムからなる誘電体層の水和度の目安 x の値が 0.8 以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なお x が 1.4 以上になる水和二酸化ハフニウムを一樣な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

実施例 19～23 および比較例 9～10

7 枚のガラス基板上に、実施例 1 と同様の方法によつて、透明電極、 WO_3 電気発色層をこの

法によつて、透明電極、 WO_3 電気発色層をこの順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、第 5 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧 (10^{-6} ～ 10^{-3} Torr) の蒸気雰囲気 (共存ガスはアルゴン) 中で加速電圧 5 ～ 8 kV, 電流密度 1.0 ～ 4.0 A/cm^2 の条件下、二酸化ハフニウムペレットに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のそれぞれ水和度の異なる 6 種類の水和二酸化ハフニウムの誘電体層 (固体電解質層) を形成した。

次に、実施例 1 と同様の方法によつて、水蒸気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体層上に透明対向電極を形成せしめて 6 種の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した結果を次表に示す。

20

順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、第 6 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧 (10^{-6} ～ 10^{-3} Torr) の蒸気雰囲気 (共存ガスはアルゴン) 中で加速電圧 6 ～ 8 kV, 電流密度 1.0 ～ 4.0 A/cm^2 の条件下、五酸化タンタルペレットに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のそれぞれ水和度の異なる 7 種類の水和五酸化タンタルの誘電体層 (固体電解質層) を形成した。

次に、実施例 1 と同様の方法によつて、水蒸気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体層上に透明対向電極を形成せしめて、6 種類の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した結果を次表に示す。

第 6 表

	水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
実施例 19	4.0	0.15	42
" 20	3.4	0.15	46
" 21	2.8	0.20	42
" 22	2.1	0.25	35
" 23	1.2	0.30	30
比較例 9	1.1	0.45	23
" 10	0.6	1.30	6

以上の結果から明らかなように水和五酸化タンタルからなる誘電体層の水和度の目安 x の値が 1.2 以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なお x が 4.0 以上になる水和五酸化タンタルを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

4. 図面の簡単な説明

図は全固体電気発色素子の構造の一例を示す

概略図である。

- 1 … 透光性基板、 2 … 第 1 の透明電極、
 3 … 電気発色層、 4 … 固体電解質層、
 5 … 第 2 の透明電極。

